

**No English title available.**

Patent Number: ☒ FR2318268

Publication date: 1977-02-11

Inventor(s): LECLERCQ JEAN-PIERRE CHARLES I;; DUMBRELL RICHARD JOHN;; BAKKER RITA MARIE-ANTOINETTE D;; GOFFINET PIERRE CHARLES EMILE;; BROWN BRIAN ANTHONY;; ATKINSON RONALD EDWARD;; HARDY FREDERICK EDWARD

Applicant(s): PROCTER & GAMBLE EUROP (BE)

Requested Patent: ☒ DE2631419

Application Number: FR19760021830 19760716

Priority Number (s): GB19760023171 19760604; GB19760023174 19760604; GB19750029854 19750716

IPC Classification:

EC Classification: D06M13/46, D06M15/643D, C11D3/37B12, C11D3/00B3L

Equivalents: ☒ AT364431B, AT525976, ☒ CH614473, ☒ IT1062533, ☒ JP52053094, MX145627, NL180606B, ☒ NL180606C, ☒ NL7607870, ☒ SE418512, SE7608101

**Abstract**

The textile conditioning composition imparts to textiles advantageous properties, including easier ironing, antistatic properties, a more pleasant handle and/or soil removal. The compositions contain one or more compounds of the class of the cationic compounds which are substantive in respect of textiles and an emulsion of a siloxane of a certain class which can be substituted by cationic nitrogen groups. The composition is an aqueous dispersion which in addition to textile-substantive cationic compounds contains siloxanes. Further details are given in Claim 1.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

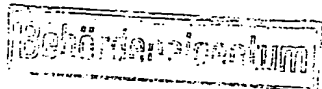
⑤

Int. Cl. 2:

D 06 M 13/46

⑱ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 26 31 419 A 1

⑪

# Offenlegungsschrift 26 31 419

⑫

Aktenzeichen: P 26 31 419.2

⑬

Anmeldetag: 13. 7. 76

⑭

Offenlegungstag: 3. 2. 77

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

16. 7. 75 Großbritannien 29854-75

4. 6. 76 Großbritannien 23171-76

4. 6. 76 Großbritannien 23174-76

㉔

Bezeichnung:

Zusammensetzungen für die Textilbehandlung

㉕

Anmelder:

Procter & Gamble European Technical Center,  
Strombeek-Bever (Belgien)

㉖

Vertreter:

Beil, W., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Wolff, H.J., Dipl.-Chem. Dr.jur.;  
Beil, H.Chr., Dr.jur.; Rechtsanwälte, 6000 Frankfurt

㉗

Erfinder:

Leclercq, Jean-Pierre Charles Ignace Marie, Brüssel;  
Dumbrell, Richard John Newsham, Northumberland (Großbritannien);  
Bakker, Rita Marie Antoinette de; Goffinet, Pierre Charles Emile;  
Brüssel; Brown, Brian Anthony, Sterrebeek (Belgien);  
Atkinson, Ronald Edward, Hexham, Northumberland;  
Hardy, Frederick Edward, Gosfort, Newcastle (Großbritannien)

DT 26 31 419 A 1

2631419

RECHTSANWÄLTE  
DR. JUR. DIPL.-CHEM. WALTER BEIL  
ALFRED HOOPFNER  
DR. JUR. DIPL.-CHEM. H.-J. WOLFF  
DR. JUR. HANS CHR. BEIL

12. Juli 1976

620 FRANKFURT AM MAIN-HOCHST  
ADELONSTRASSE 58

Unsere Nr. 20 585

Procter & Gamble European  
Technical Center  
Strombeek-Bever / Belgien

Zusammensetzungen für die Textilbehandlung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Zusammensetzungen und ein Verfahren zur Behandlung von Textilien in einem wässrigen Bad, wie der Endspülung nach einem Waschverfahren zwecks Verbesserung verschiedener Eigenschaften des Textils.

Es ist vor mehreren Jahren gefunden worden, daß Textilien ein weicherer Griff verliehen werden kann, indem eine Behandlung in einer verdünnten Lösung oder Dispersion bestimmter kationischer quaternärer Ammoniumderivate vorgenommen wird, und es sind Spülzusätze für diesen Zweck auf den Markt gebracht worden.

Durch die vorliegende Erfindung wird es überraschenderweise möglich gemacht, wesentliche zusätzliche Vorteile zu erhalten, indem eine ungewöhnliche Kombination von Tex-

tilbehandlungs- bzw. -konditionierungsmitteln zur Anwendung gebracht wird. Diese Vorteile können einzeln oder in Kombination folgende sein: Erleichterung des Bügelns, Verleihung antistatischer Eigenschaften, Verleihung eines angenehmeren Griffes der Textilien, verbesserte Schmutzabgabe. Es hat den Anschein, daß die Feststellung eines "leichteren Bügelns" auf eine Kombination von wenigstens drei Faktoren zurückzuführen sein kann, nämlich, daß weniger Knitterstellen zu beseitigen sind, daß die Knitterstellen leichter beseitigbar sind (z.B. unter Anwendung eines geringeren Bügel-druckes) oder daß sie vollständiger beseitigt werden können und daß weniger Anstrengung notwendig ist, um das Bügeleisen entlang der Textilien zu bewegen. Ein "angenehmerer Griff" kann durchwegs durch erfahrene Fachleute beurteilt werden, obgleich es nicht leicht ist, in Worten die Empfindung oder die Kombination von Empfindungen zu beschreiben, auf die der angenehmere Griff zurückzuführen ist. Antistatische/<sup>Eigenschaften</sup>und verbesserte Schmutzabgabe erleichtern die Erzielung und Aufrechterhaltung von schmutzfreien Geweben.

Die Kombination der erfindungsgemäßen Mittel sieht das Vorliegen sowohl einer kationischen Verbindung mit einer oder mehreren langkettigen Alkylgruppen als auch eines Silikons, wie es nachfolgend näher definiert wird, vor.

Silikone sind zur Erzielung verschiedener Vorteile verwendet worden, beispielsweise als wasserabweisende Mittel und als "Bügelhilfsmittel", doch sind sie üblicherweise auf die Textilien während der Herstellung oder während der Fertigstellung von Bekleidungsstücken in Form relativ konzentrierter Dispersionen oder Lösungen von Silikonen entweder durch Verfahrensweisen wie Klotzen oder durch Aufsprühen aufgebracht worden. Mit anderen Worten haben die nach dem Stande der Technik vorgenommenen Behandlungen eine Behandlung mit relativ konzentrierten, z.B. 2-3 Gew.-% und mehr, Dispersionen oder Lösungen von Silikonen zum Gegenstand, um zu gewährleisten, daß etwas Silikon auf der Oberfläche der

tilbehandlungs- bzw. -konditionierungsmitteln zur Anwendung gebracht wird. Diese Vorteile können einzeln oder in Kombination folgende sein: Erleichterung des Bügelns, Verleihung antistatischer Eigenschaften, Verleihung eines angenehmeren Griffes der Textilien, verbesserte Schmutzabgabe. Es hat den Anschein, daß die Feststellung eines "leichteren Bügelns" auf eine Kombination von wenigstens drei Faktoren zurückzuführen sein kann, nämlich, daß weniger Knitterstellen zu beseitigen sind, daß die Knitterstellen leichter beseitigbar sind (z.B. unter Anwendung eines geringeren Bügel-druckes) oder daß sie vollständiger beseitigt werden können und daß weniger Anstrengung notwendig ist, um das Bügeleisen entlang der Textilien zu bewegen. Ein "angenehmerer Griff" kann durchwegs durch erfahrene Fachleute beurteilt werden, obgleich es nicht leicht ist, in Worten die Empfindung oder die Kombination von Empfindungen zu beschreiben, auf die der angenehmere Griff zurückzuführen ist. Antistatische/<sup>Eigenschaften</sup>und verbesserte Schmutzabgabe erleichtern die Erzielung und Aufrechterhaltung von schmutzfreien Geweben.

Die Kombination der erfindungsgemäßen Mittel sieht das Vorliegen sowohl einer kationischen Verbindung mit einer oder mehreren langkettigen Alkylgruppen als auch eines Silikons, wie es nachfolgend näher definiert wird, vor.

Silikone sind zur Erzielung verschiedener Vorteile verwendet worden, beispielsweise als wasserabweisende Mittel und als "Bügelhilfsmittel", doch sind sie üblicherweise auf die Textilien während der Herstellung oder während der Fertigstellung von Bekleidungsstücken in Form relativ konzentrierter Dispersionen oder Lösungen von Silikonen entweder durch Verfahrensweisen wie Klotzen oder durch Aufsprühen aufgebracht worden. Mit anderen Worten haben die nach dem Stande der Technik vorgenommenen Behandlungen eine Behandlung mit relativ konzentrierten, z.B. 2-3 Gew.-% und mehr, Dispersionen oder Lösungen von Silikonen zum Gegenstand, um zu gewährleisten, daß etwas Silikon auf der Oberfläche der

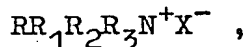
Textilien zurückbleibt. Oftmals, insbesondere zur wasserabweisenden Behandlung, wurden die Textilien anschließend mit Katalysatoren behandelt, um ein Vernetzen oder Härten des Silikons zu bewirken. Falls normale, im Handel verfügbare Silikone auf Textilien aus verdünnten wässrigen Systemen aufgebracht werden, sind sie nicht ausreichend substantiv, d.h. es ist ungenügend Silikon in der silikonhaltigen verdünnten Restflüssigkeit im Textilmaterial enthalten, um zu nennenswerten Wirkungen zu führen und daher sind die vorteilhaften Wirkungen des Silikons auf das Textilmaterial sehr wesentlich verringert oder fehlen überhaupt.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß dann, wenn ein Silikon, selbst bei sehr niedrigen Konzentrationen, in ein Bad eingebracht wird, das bestimmte textilsubstantive kationische Textilweichmacher enthält, und Silikon und Weichmacher in bestimmten Anteilen verwendet werden, das Silikon gemeinsam mit dem Textilweichmacher die Tendenz zur Wanderung an die Oberfläche des Textilmaterials aufweist und dort substantiv und angereichert wird. Somit kann ein sehr erwünschter Gesamteffekt erzielt werden, der sowohl Vorteile hinsichtlich der Weichmachung und solche zusätzliche Vorteile, wie sie oben erwähnt sind, umfaßt. Diese letzteren können durch Variation des Silikons variiert werden.

Durch die vorliegende Erfindung wird somit eine Zusammensetzung für die Textilbehandlung geschaffen, welche eine wässrige Dispersion darstellt, die

(a) eine textilsubstantive kationische Verbindung aus der Gruppe der

1) quaternären Ammoniumtextilweichmacher der allgemeinen Formel



worin

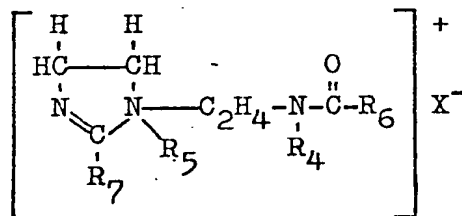
(i) R und  $R_1$  jeweils eine geradkettige oder ver-

zweigtkettige  $C_{12}$ - $C_{20}$ -Alkylgruppe;

$R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander einen  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl- oder Benzylrest und X ein Anion bedeuten;

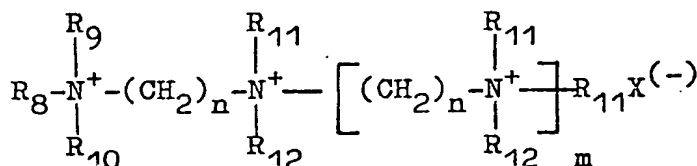
- (ii) R eine geradkettige oder verzweigtkettige  $C_{18}$ - $C_{24}$ -Alkylgruppe darstellt und  $R_1$  die oben für  $R_2$  und  $R_3$  unter (i) angegebene Bedeutung hat;
- (iii)  $R_2$  und  $R_3$  zusammen mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bedeuten und R und  $R_1$  die oben unter (i) angegebene Bedeutung haben; und
- (iv)  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  zusammen mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bedeuten und R für eine geradkettige oder verzweigtkettige  $C_{18}$ - $C_{24}$ -Alkylgruppe steht;

2) Textilweichmacher-Imidazoliniumverbindungen der allgemeinen Formel



worin  $R_4$  Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigtkettige  $C_8$ - $C_{25}$ -Alkylgruppe,  $R_5$  eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe,  $R_6$  Wasserstoff oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe,  $R_7$  eine geradkettige oder verzweigtkettige  $C_8$ - $C_{25}$ -Alkylgruppe und  $\text{X}^-$  ein Anion bedeuten;

3) Textilweichmacher-subst. Polyaminsalze der allgemeinen Formel

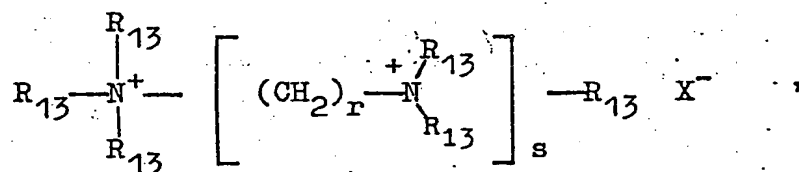


5.

2631419

worin  $R_8$  eine geradkettige oder verzweigt-kettige  $C_{10}$ - $C_{22}$ -Alkylgruppe oder Alkenylgruppe ist,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  und  $R_{12}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl,  $(C_2H_4O)_pH$  oder  $(C_3H_6O)_qH$  sind, worin  $p + q \leq 25$  bedeutet,  $R_9$  die für  $R_8$  oder die für  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  und  $R_{12}$  angegebene Bedeutung hat,  $m$  0 bis 8 symbolisiert,  $n$  für 2 bis 6 steht und  $(X^-)$  eines oder mehrere Anionen darstellt, die eine Gesamtladung aufweisen, welche die des Stickstoffatoms ausgleicht;

4) Polyalkyleniminsalze der Formel



worin  $R_{13}$  Wasserstoff oder eine  $(C_1-C_4)$ -Alkylgruppe,  $r$  eine ganze Zahl von 2 bis 6 und  $s$  nicht weniger als 3 bedeuten, während  $X$  die unter 3) angegebene Bedeutung hat,

oder Mischungen beliebiger der vorstehend angegebenen Bestandteile; und

- (b) eine Emulsion eines überwiegend linearen di- $(C_1-C_5)$ -Alkyl- oder  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl-aryl-Siloxans, worin die Alkylgruppen teilweise oder vollständig fluoriert sein können und welches durch kationische Stickstoffgruppen substituiert sein kann, wobei das Siloxan eine Viskosität von wenigstens 100 cSt. bei  $25^\circ C$  hat, enthält,

wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente (b) zu Komponente (a) im Bereich von 20:1 bis 1:500 liegt.

Üblicherweise liegt das Gewichtsverhältnis von Komponente (b) zu Komponente (a) im Bereich von 5:1 bis 1:100 und vorzugsweise liegt es im Bereich von etwa 2:1 bis 1:10, insbesondere von etwa 1:1 bis 1:3.

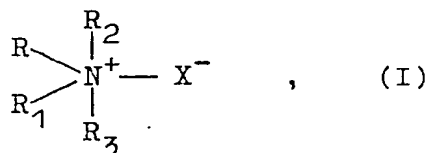
+ 5 +

609885/1048



Textilsubstantive, kationische Komponente.

Die kationischen Verbindungen umfassen solche, die üblicherweise in für den Spülzusatz bestimmten Textilweichmacherezusammensetzungen verwendet werden. Sie umfassen quaternäre Ammoniumsalze der allgemeinen Formel



worin entweder

- (a)  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  (die gleich oder verschieden sein können) Methyl, Äthyl, Propyl oder Benzyl bedeuten und entweder R und  $\text{R}_1$  jeweils eine geradkettige oder verzweigt-kettige Alkylgruppe mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten oder R eine geradkettige oder verzweigt-kettige Alkylgruppe mit 18 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt und  $\text{R}_1$  Methyl, Äthyl, Propyl oder Benzyl bedeutet; oder
- (b)  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bedeuten und R und  $\text{R}_1$  wie unter (a) angegeben definiert sind; oder
- (c)  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen 5-gliedrigen oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden und R eine geradkettige oder verzweigt-kettige Alkylgruppe mit 18 bis 24 Kohlenstoffatomen repräsentiert; und  $\text{X}^-$  für ein Anion steht.

Die langkettigen Alkylgruppen können von natürlichen Fetten abgeleitet sein, z.B. Kokosnußfett oder in bevorzugter Weise von Talg, oder sie können aus dem Erdöl stammen oder synthetischer Herkunft sein.

In einer bevorzugten Gruppe von Salzen der Formel (I) stellen R und  $\text{R}_1$  jeweils eine Alkylgruppe mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen dar,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  repräsentieren jeweils Methyl und  $\text{X}^-$  bedeutet  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  oder  $\text{OSO}_3\text{CH}_3^-$ .

Andere Anionen umfassen Nitrit, Acetat und Phosphat.

Spezielle Beispiele besonders bevorzugter kationischer Weichmachermittel umfassen die folgenden:

Talgtrimethylammoniumchlorid,  
Talgdimethyl-(3-talgalkoxypropyl)-ammoniumchlorid,  
Ditalgdimethylammoniumchlorid,  
Ditalgdimethylammoniummethylsulfat,  
Eicosyltrimethylammoniumchlorid und  
Dieicosyldimethylammoniumchlorid.

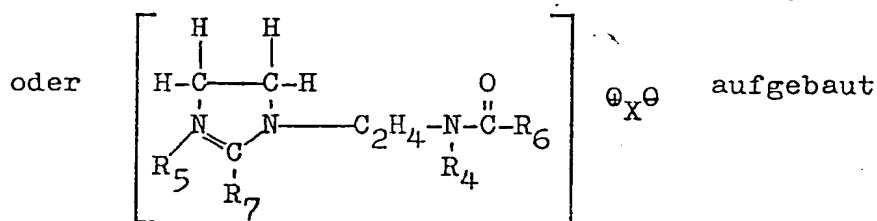
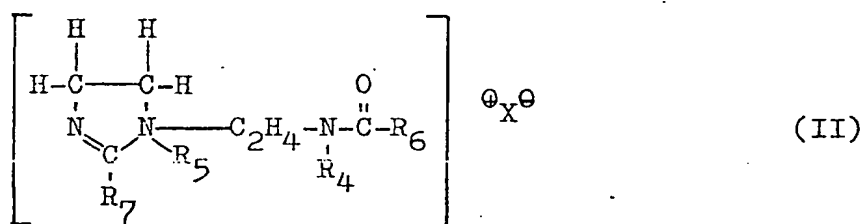
Beispiele anderer geeigneter kationischer Weichmachermittel, die für die Verwendung im Rahmen der Erfindung geeignet sind, umfassen die folgenden:

Ditetradecyldimethylammoniumchlorid,  
Dipentadecyldimethylammoniumchlorid,  
Didodecyldiäthylammoniumchlorid,  
Didodecyldipropylammoniumchlorid,  
Ditetradecyldiäthylammoniumchlorid,  
Ditetradecyldipropylammoniumchlorid,  
Ditalgdiäthylammoniumchlorid,  
Ditalgdipropylammoniumchlorid,  
Talgdimethylbenzylammoniumchlorid,  
Talgdiäthylbenzylammoniumchlorid,  
Didodecyldiäthylammoniumacetat,  
Talgtrimethylammoniumacetat,  
Talgdimethylbenzylammoniumnitrit und  
Ditalgdipropylammoniumphosphat.

Andere kationische Weichmachermittel der Formel (I) sind bekannt und umfassen Variationen, worin R und R<sub>1</sub> auch einen Phenylrest oder ein hydroxysubstituiertes Alkyl mit 1, 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bedeuten können.

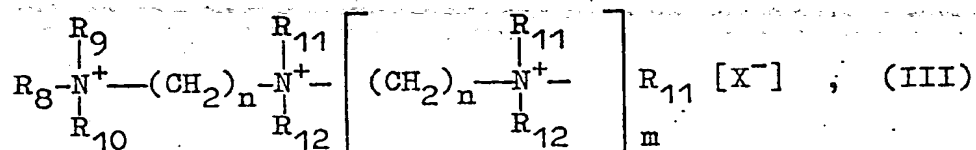
Viele andere kationische quaternäre Ammoniumweichmachermittel, die im Rahmen der Erfindung nützlich sind, sind bekannt; beispielsweise Alkyl-[C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>]-pyridiniumchloride, Alkyl-[C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>]-alkyl-[C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>]-morpholiniumchloride und quaternäre Derivate von Aminosäuren und Aminoestern.

Kationische quaternäre Imidazoliniumverbindungen sind ebenfalls als Weichmachermittel in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet. Die Struktur dieser Verbindungen ist nicht völlig geklärt, doch wird angenommen, daß diese entweder entsprechend



sind, worin  $\text{R}_4$  Wasserstoff oder Alkyl mit 8 bis 25, vorzugsweise wenigstens 15, Kohlenstoffatomen,  $\text{R}_5$  Alkyl mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, Kohlenstoffatomen,  $\text{R}_6$  Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff,  $\text{R}_7$  Alkyl mit 8 bis 25, vorzugsweise wenigstens 15, Kohlenstoffatomen und  $\text{X}^-$  ein Anion, vorzugsweise Methylsulfat oder -chlorid bedeuten. Andere geeignete Anionen umfassen Bromid, Acetat, Nitrit und Phosphat. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (II), worin sowohl  $\text{R}_4$  als auch  $\text{R}_7$  Alkyl mit 16 bis 25 (insbesondere 16 bis 18 oder 20 bis 22) Kohlenstoffatomen bedeuten.

Eine weitere Gruppe von textilsubstantiven kationischen Verbindungen, die für die Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet sind, ist durch die folgende allgemeine Formel charakterisiert



worin  $\text{R}_8$  eine geradkettige oder verzweigt-kettige  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{22}$ -Alkylgruppe oder Alkenylgruppe,  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$  und  $\text{R}_{12}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ -Alkyl,  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_p\text{H}$  oder  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_q\text{H}$  bedeuten, worin  $p + q \leq 25$  ist und worin nicht alle der Reste  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$  und  $\text{R}_{12}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ -Alkyl bedeuten,  $\text{R}_9$  wie  $\text{R}_8$  oder wie  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$  und  $\text{R}_{12}$  definiert ist,  $m$  0 bis 8 symbolisiert,  $n$  für 2 bis 6 steht und  $\text{X}^-$  für ein oder mehrere Anionen mit einer Gesamtladung, die jene der Stickstoffatome ausgleicht, steht. (Besonders bevorzugte Verbindungen dieser Gruppe sind die Säuresalze von Diaminverbindungen, worin in der oben angegebenen Formel III  $m = 0$  ist.) Speziell bevorzugte Verbindungen innerhalb dieser Gruppe sind  $\text{N-C}_{16-18}$ -Alkyl- $\text{N}, \text{N}, \text{N}^1, \text{N}^1$ ,  $\text{N}^1$ -pentamethyl-1,3-propandiamindiacetat und -dichlorid [d.h. Verbindungen der oben angegebenen Formel (III), worin  $\text{R}_8$  für  $\text{C}_{16}$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl steht,  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$  und  $\text{R}_{12}$  jeweils Methyl bedeuten,  $m = 0$  ist und  $\text{X}^-$  für  $\text{Cl}$  oder  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  steht].

Eine weitere bevorzugte Klasse von Verbindungen innerhalb der oben angegebenen Gruppe sind die Textilweichmacherpolyaminsalze, d.h. jene Verbindungen der Formel (III) oben, worin wenigstens eine der Gruppen an jedem Stickstoffatom ein Wasserstoffatom ist.  $\text{N-C}_{16-18}$ -Alkyl- $\text{N}, \text{N}^1, \text{N}^1$ -triäthanol-1,3-propandiamindichlorid oder -diacetat [d.i. eine Verbindung der oben angegebenen allgemeinen Formel (III), worin  $\text{R}_8$   $\text{C}_{16}$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{R}_9$  und  $\text{R}_{11}$   $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ,  $\text{R}_{10}$  und  $\text{R}_{12}$  Wasserstoff,  $m = 0$  und  $\text{X} = \text{Cl}^-$  oder  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  bedeuten] ist ein Beispiel für diese Klasse.

Säuresalze von Diaminverbindungen, wie sie im Rahmen der Erfindung verwendet werden, sind die Additionsprodukte, welche gebildet werden, wenn bestimmte Säuren an die Amino-  
reste der Diamine herantreten und Mono- oder Diammoniumsalze bilden.

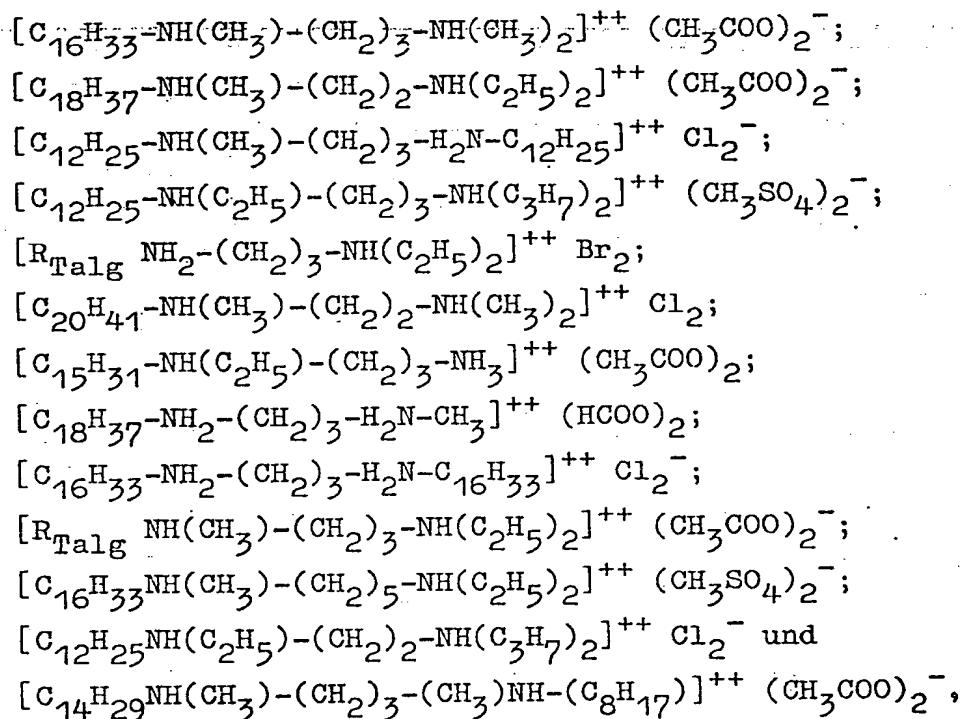
Die Diaminsäuresalze können teilweise acidifizierte Diaminsalze sein (d.h. nur eines der Stickstoffatome ist mit Säure quaternisiert), oder voll acidifizierte Diaminsalze (d.h. beide Stickstoffatome sind mit Säure quaternisiert).

Es kann eine Vielzahl von Säuren im Rahmen der Erfindung verwendet werden, um die Säuresalze zu bilden, solange das Anion des gebildeten Diaminsäuresalzes unter den Bedingungen des Spülens der Textilien stabil ist und beim Spülen

./.

nicht stört. Geeignete Säuren umfassen organische und anorganische Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Milchsäure, Stearinsäure, Ameisensäure, Citronensäure und eine große Vielzahl anderer Säuren. Besonders bevorzugte Säuren zur Bildung von Diaminsäuresalzen umfassen Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Nicht einschränkende Beispiele für solche Diaminsäuresalze umfassen:



worin in den obigen Formeln  $R_{Talg}$  die Alkylgruppe bedeutet, die sich von Talgfettsäure ableitet.

Andere Beispiele geeigneter Verbindungen umfassen solche, in welchen das Ausgangsdiamin N-Tetradecyl-, N'-Propyl-1,3-propandiamin; N-Eicosyl-, N,N',N'-Triäthyl-1,2-äthandiamin und N-Octadecyl-, N,N',N'-Tripropyl-1,3-propandiamin ist.

Die Form, in der das Diaminsäuresalz gewonnen wird, ist nicht kritisch. Das Diaminsäuresalz kann aus Diaminen in situ

während der Herstellung der wässerigen Textilbehandlungs-  
zusammensetzungen gemäß der Erfindung gebildet werden, oder  
es kann alternativ, beispielsweise als das Säuresalz, aus  
Quellen des Handels (z.B. Duomac<sup>®</sup> T, das von der Fa. Armour-  
Hess Co. vertrieben wird) erhalten werden. Mischungen der  
Diaminsäuresalze können als statische Aufladungen regelnde  
Mittel in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen angewen-  
det werden.

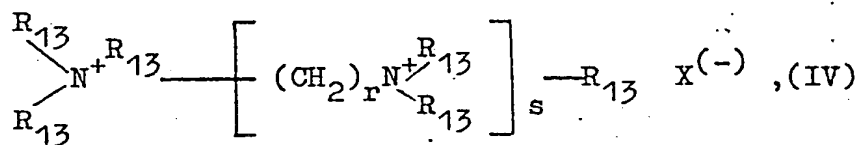
Die voll acidifiierten Diaminsalze (d.h. die Disäure-  
salze) werden besonders bevorzugt, da diese Materialien die  
Bildung von hochstabilen, klaren, wässerigen, flüssigen Tex-  
tilkonditionierzusammensetzungen gestatten.

Bevorzugte wässrige Textilkonditionierzusammensetzun-  
gen enthalten Diaminsäuresalze, worin R<sub>1</sub> Alkyl mit etwa 16  
bis etwa 18 Kohlenstoffatomen und R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff  
oder Alkyl mit etwa 1 bis etwa 2 Kohlenstoffatomen bedeuten  
und worin n 2 oder 3, insbesondere 3, ist.

Diaminsäuresalze, die im Rahmen der Erfindung brauch-  
bar sind, sind im Handel unter verschiedenen Handelsnamen  
erhältlich, einschließlich Duomeens<sup>®</sup> und Duomacs<sup>®</sup> (herge-  
stellt von der Fa. Armour-Hess Co.) und Dinozem<sup>®</sup> und  
Dinoremac<sup>®</sup> (hergestellt von der Fa. CECA/Pierrefitte-Auby).  
Im übrigen können die Ausgangs-Diaminverbindungen nach be-  
kannten Verfahren hergestellt werden, wie sie beispielsweise  
in der US-PS 2,267,205 und in der US-PS 2,246,524 beschrie-  
ben sind.

Unter die Polymerverbindungen, die von der Formel (III)  
umfaßt werden, fallen auch voll substituierte, d.h. quater-  
nisierte Verbindungen. Wie oben angegeben bestehen diese  
polyquaternären Verbindungen nicht vollständig aus C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-  
Alkylsubstituentengruppen, sondern weisen auch einen Poly-  
alkenoxysubstitutionsanteil auf, der Polyäthenoxy, Polyprop-  
enoxy oder Mischungen der beiden umfassen kann und worin jede  
Polyalkenoxykette aus nicht mehr als 25 Einheiten besteht.

Polyalkyleniminsalze haben sich im Rahmen der Erfindung ebenfalls als wertvoll erwiesen. Diese Salze haben die allgemeine Formel



worin  $R_{13}$  Wasserstoff oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe darstellt,  $r$  eine ganze Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4, insbesondere 2, ist,  $s$  nicht kleiner als 3 ist und vorzugsweise 6 bis 24 bedeutet, während  $X^-$  die oben angegebene Bedeutung hat. Vorzugsweise ist  $R_{13}$  Methyl und  $s$  hat einen Wert von 8 bis 16.

#### Silikonkomponente.

Die Silikonkomponente ist eine wässrige Emulsion eines überwiegend linearen Polydialkyl- oder -alkyl-aryl-Siloxans, worin die Alkylgruppen 1 bis 5 Kohlenstoffatome aufweisen und vollständig oder teilweise fluoriert sein können. Geeignete Silikone sind Polydimethylsiloxane mit einer Viskosität bei  $25^\circ C$  im Bereich von 100 bis 200.000 cSt, vorzugsweise nicht mehr als 120.000 cSt und zweckmäßigerweise im Bereich von etwa 1000 bis etwa 5000 cSt. Fluorierte Silikone, die eine Viskosität von wenigstens 100 cSt aufweisen, sind ebenfalls nützlich.

Die Kombination einer textilsubstantiven quaternären Ammoniumtextilweichmacherverbindung und eines Silikons des oben angegebenen Typs verbessert die Substantivität des letzteren erheblich. Es wird angenommen, daß diese erhöhte Substantivität auf einen "Träger"-effekt zurückzuführen ist, durch den die positiv geladenen Textilweichmachermoleküle mit den Silikonmolekülen zusammentreten und bewirken, daß sie zur Textiloberfläche wandern. Versuche haben jedoch ge-



zeigt, daß die Verteilung dieser Kombination auf dem Textilmaterial nicht ganz optimal ist, d.h., daß gewisse Bereiche des Textilmaterials eine hohe Konzentration an Silikon erhalten, während auf anderen, falls überhaupt, nur sehr wenig davon vorliegt.

Es wurde jedoch gefunden, daß die ionischen Ladungskennmerkmale des in der Kombination verwendeten Silikons bei der Bestimmung sowohl des Ausmaßes der Abscheidung als auch der Gleichmäßigkeit der Verteilung des Silikons und daher für die Eigenschaften eines damit behandelten Textilmaterials wichtig sind.

Dies wird in der folgenden Tabelle veranschaulicht, in der die Adsorption verschiedener Silikonpolymere auf Baumwolltextilmaterial aus einer 0,2 gew.-%igen wässrigen Lösung des Silikons als Funktion der Zeit gemessen wurde.

	Gew.-% adsorbiertes Material nach:			
	<u>2</u>	<u>10</u>	<u>15</u>	<u>30</u> Minuten
Polydimethylsiloxan, nichtionisch emulgiert $\mu = 1000$ cSt	10	10	10	10
Polydimethylsiloxan, kationisch emulgiert $\mu = 28.000$ cSt	65	85	86	88
$\mu = 62.500$ cSt	80	100	100	100
$\alpha, \omega$ -Dipyridinium Polydimethylsiloxan (hochviskose Flüssigkeit, Molekulargewicht $\approx 3000$ )	86	100	100	100
Aminofunktionelles Silikon (Produkt DC 929 der Fa. Dow Corning, das eine hochviskose Flüssigkeit darstellt und Polydimethylsiloxan enthält, das primäre und sekundäre Aminogruppen mit einem Substitutionsgrad von $\approx 0,008$ aufweist)	100	100	100	100

Es kann ersehen werden, daß Silikone, die kationischen Charakter aufweisen, eine erhöhte Tendenz zur Abscheidung zeigen.

Silikone, die sich bei der Erzielung von Vorteilen hinsichtlich des Griffes von Textilien als wertvoll erwiesen haben, haben überwiegend linearen Charakter und sind vorzugsweise Polydialkylsiloxane, in welchen die Alkylgruppe meist Methyl ist. Solche Silikonpolymere werden häufig kommerziell durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung eines stark sauren oder stark alkalischen Katalysators in Gegenwart eines nichtionischen oder gemischten nichtionisch-anionischen Emulgatorsystems hergestellt.

Bei der Vereinigung mit dem kationischen Textilweichmachungsmittel zeigen anionisch- oder nichtionisch-emulgierte Silikonpolymere die Tendenz zur Zusammenlagerung in verdünnter wässriger Lösung auf Grund der Anziehung zwischen dem negativ geladenen oder ungeladenen Emulgator und dem positiv geladenen Textilweichmachungsmittel. Bei der Schaffung einer Silikonemulsion, die eine ähnliche Ladung wie das Textilweichmachungsmittel aufweist, würde jedoch eine Tendenz zur Verringerung dieses Effektes eintreten und eine weitere Verringerung kann auf Grund der Tendenz der geladenen Silikontröpfchen, sich gegenseitig abzustößen, erwartet werden.

Somit umfaßt im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Silikonkomponente ein Silikon kationischen Charakters, welches

- (a) ein überwiegend lineares Di- $C_1-C_5$ -alkyl- oder  $C_1-C_5$ -Alkyl-aryl-Siloxan mit einer Viskosität bei  $25^\circ C$  von wenigstens 100 cSt, hergestellt durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung eines kationischen oberflächenaktiven Mittels als Emulgator;
- (b) ein  $\alpha, \omega$ -diquaternisiertes Di- $C_1-C_5$ -alkyl- oder  $C_1-C_5$ -Alkyl-aryl-Siloxanpolymer; oder
- (c) ein aminofunktionelles Di- $C_1-C_5$ -Alkyl- oder Alkyl-aryl-

. 16 .

Siloxanpolymer, in welchem die Aminogruppe substituiert sein kann und quaternisiert sein kann und in welchem der Substitutionsgrad im Bereich von 0,001 bis 0,1, vorzugsweise 0,01 bis 0,075, liegt; ist.

a) Kationische emulsionspolymerisierte Siloxane.

Kationische emulsionspolymerisierte Siloxane sind bekannt und können durch stark alkalische oder saure Katalyse von Siloxanmonomer bzw. -monomeren in Gegenwart eines kationischen Emulgiermittels erhalten werden. In der US-PS Nr. 2,891,920 wird ein allgemeines Verfahren für solche Polymerisationen beschrieben und die Beispiele 1 bis 6 der Patentschrift liefern spezielle Angaben über die erforderlichen Reaktionsbedingungen. Das Siloxanmonomer kann irgendein Diniederalkylsiloxan, wie Dimethyl-, Diäthyl-, Dipropyl- oder Äthylbutylsiloxan oder ein Alkyl-arylsiloxan, wie Methylphenylsiloxan oder Äthylphenylsiloxan, sein. Das bevorzugte Ausgangsmaterial für Emulsionspolymerisation ist normalerweise ein cyclisches Trimer oder Tetramer des gewünschten Siloxans.

Das Emulgiermittel kann irgendeines aus einem weiten Bereich von kationischen oberflächenaktiven Mitteln sein, wie:

Aliphatische Fettamine und ihre Derivate, wie Dodecylaminacetat, Octadecylaminacetat, und Acetate der Amine von Talgfettsäuren; Homologe aromatischer Amine mit Fettketten, wie Dodecylanilin; Fettamide, die sich von aliphatischen Diaminen, wie Undecylimidazolin, ableiten; Fettamine, die sich von disubstituierten Aminen, wie Oleylaminodiäthylamin, ableiten; Derivate von Äthylendiamin; quaternäre Ammoniumverbindungen, wie Dioctadecyldimethylammoniumchlorid, Didodecyldimethylammoniumchlorid und Dihexadecyldimethylammoniumchlorid; Amidderivate von Aminoalkoholen, wie  $\beta$ -Hydroxyäthylstearylamid; Aminsalze langkettiger Fettsäuren; quaternäre Ammoniumbasen, die sich von Fettamiden disubstituierter

Diamine ableiten, wie Oleylbenzylaminoäthylendiäthylaminhydrochlorid; quaternäre Ammoniumbasen der Benzimidazoline, wie Methylheptadecylbenzimidazolhydrobromid; basische Verbindungen des Pyridiniums und seine Derivate, wie Cetylpyridiniumchlorid; Sulfoniumverbindungen, wie Octadecylsulfoniummethylsulfat; quaternäre Ammoniumverbindungen des Betains, wie Betainverbindungen von Diäthylaminoessigsäure und Octadecylchlormethyläther; Urethane von Äthylendiamin, wie die Kondensationsprodukte von Stearinsäure und Diäthylentriamin; Polyäthylendiamine; und Polypropanolpolyäthanolamine.

Der Emulgator wird üblicherweise in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% des Siloxans, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, angewendet.

Der zur Polymerisation des Siloxans angewendete Katalysator ist vorzugsweise ein alkalischer Katalysator, wie ein Alkalimetallhydroxid oder ein quaternäres Ammoniumhydroxid der Formel  $(R^O)_4N^+OH^-$ . In solchen Ammoniumhydroxiden können die  $R^O$ -Gruppen Wasserstoff oder Alkylreste, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Isobutyl, Decyl oder Octadecyl, oder Aralkylreste, wie Benzyl, oder Hydroxyalkylreste, wie Hydroxyäthyl, Hydroxypropyl und Hydroxybutyl, sein.

Am meisten wird es bevorzugt, wenn der Katalysator ein quaternäres Ammoniumhydroxid ist, das wenigstens einen Rest mit wenigstens 12 Kohlenstoffatomen in der Kettenlänge aufweist, wobei ein solches Material auch als Emulgierungsmittel dient. Quaternäre Ammoniumsalze mit langkettigen Alkylresten sind ebenfalls als Emulgiermittel bevorzugt, insbesondere quaternäre Produkte mit 2 langkettigen Alkylresten und 2 niedrigen Alkylresten, wie Ditalg-dimethylammoniumchlorid (DTDMAC), das im Handel von der Fa. Armour Chemical Company als Arquad 2HT (Arquad ist eine registrierte Marke) erhältlich ist, und Imidazoliniumderivate, wie Methyl- $C_{18}$ -alkylamidoäthyl- $C_{18}$ -alkylimidazoliniummethosulfat, das im Handel von der Fa. Ashland Chemical Company als Varisoft 475

(Varisoft ist eine registrierte Marke) erhältlich ist.

Das Ausmaß der Verwendung des Katalysators hängt vom angewendeten Katalysatortyp ab. Saure Katalysatoren werden zweckmäßigerweise in hohen Anteilen, z.B. 15 Gew.-% oder mehr der wässrigen Phase der Emulsion, angewendet. Alkalische Katalysatoren werden im Gegensatz dazu in niedrigerer Menge eingesetzt, z.B. von 0,001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, des Siloxanmonomers.

Emulsionspolymerisation von Dimethylsiloxan unter Verwendung von DTDMAC als Emulgator.

Bei einer typischen Zubereitung wird Dichlordimethylsiloxan zuerst unter Bildung von Octamethylcyclotetrasiloxan hydrolysiert, wobei die Methode von Patnode und Wilcock, JACS 68, 1946, Seiten 358-363 angewendet wird. 15 g dieses Materials werden dann zu einer Mischung von 131 g einer 1 %igen wässrigen Lösung von Ditalgdimethylammoniumchlorid und 3,75 g Tetrabutylammoniumhydroxid in Form einer 40 %igen wässrigen Lösung zugesetzt. Man rührt die Mischung während der Zugabe der Bestandteile unter Verwendung eines Silverson-Laboratoriumemulsionmischers und nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionsmischung weitere 15 Minuten unter Verwendung eines Ultraschallvibrators in Bewegung gehalten. Nach 18 Stunden bei 80°C wird die Emulsion neutralisiert und das Polydimethylsiloxanöl wird aus der Reaktionsmischung durch Zugabe von 500 ml Äthylalkohol gefällt und dann mit weiterem Alkohol getrocknet, bevor ein Erhitzen auf 75°C unter hohem Vakuum erfolgt, um alle flüchtigen Materialien zu entfernen. Die Viskosität des Silikons wird mit 22.000 cSt bestimmt, indem dessen Fließgeschwindigkeit unter Einwirkung der Schwerkraft zwischen zwei Markierungen in einem kalibrierten Rohr gemessen wird. Die ermittelte Zeit für das Fließen einer gegebenen Menge entlang des Rohres wurde zur Grundlage für die Errechnung der Viskosität genommen, wobei eine Eichkurve verwendet wurde, die unter Anwendung von im Handel erhältlichen

Silikonen bekannter Viskosität erstellt wurde.

Unter Anwendung der oben beschriebenen Polymerisationstechnik wurden stabile, 10 %ige Emulsionen von Polydimethylsiloxan erhalten und es wurden äquivalente Ergebnisse erzielt, wenn die Verfahrensweise unter Verwendung von Cetyltrimethylammoniumbromid bzw. dem Imidazolinderivat von Vari-soft 475 als Emulgiermittel wiederholt wurde.

b)  $\alpha, \omega$ -quaternisierte Polysiloxane.

Die Herstellung von  $\alpha, \omega$ -quaternisierten Siloxanpolymeren kann üblicherweise unter Anwendung der Verfahrensweise ausgeführt werden, die in der GB-PS Nr. 1,006,729 beschrieben ist. Bei dieser Methode wird ein Polysiloxan, das am Ende mit Alkylhalogenidgruppen gestöpft ist, in welchen die Halogenatome von den nächsten Siliziumatomen durch wenigstens 3 Kohlenstoffatome getrennt sind, mit einem tertiären Amin unter Bildung eines  $\alpha, \omega$ -quaternisierten Siloxanpolymer umgesetzt. Zur Schaffung des Polysiloxan-Ausgangsmaterials wird eine Lösungspolymerisation in normaler Weise ausgeführt, um ein Polymer des entsprechenden Molekulargewichts zu erhalten, und die Polymerisationsreaktion wird durch Umsetzung mit einem  $\omega$ -Halogenalkyldimethylsilanol abgebrochen.

Das Polysiloxan kann ein Polydi-(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkyl)- oder -(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkyl-aryl)-siloxan, vorzugsweise Polydimethylsiloxan, sein und das tertiäre Amin kann ein beliebiges Alkyl-aryl- oder gemischtes Alkyl- und Aryl-Material sein. Beispiele umfassen Trimethylamin, Cetyldimethylamin, Pyridin, Phenyldimethylamin.

Herstellung eines  $\alpha, \omega$ -Dipyridiniumpolydimethylsiloxans.

Eine typische Zubereitung dieser Klasse von Silikonpolymeren umfaßt die Polymerisation von 23,2 g Octamethylcyclotetrasiloxan in Gegenwart von 0,9 ml konzentrierter Schwefelsäure und 2,5 g 1,3-bis-3-Chlorpropyltetramethyldisiloxan. Die Mischung wird in einem verschlossenen Kolben

48 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt, worauf 5 ml Wasser zugesetzt werden und das Schütteln des Kolbens 1 weitere Stunde fortgesetzt wird. Die entstehende Emulsion wird durch Zugabe von 50 ml Diäthyläther gespalten und die organische Schicht wird dann zweimal mit 30 ml-Anteilen von destilliertem Wasser gewaschen, über Natriumbicarbonat und Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Eindampfen des Filtrats zwecks Entfernung des Äthers bleiben 23 g eines klaren Öls mit einer Viskosität von 100 cSt zurück. Nach Prüfung des Öls durch Kernmagnetische Resonanzanalyse zeigt es sich, daß dieses einem Polymer mit 36 Siloxaneinheiten entspricht.

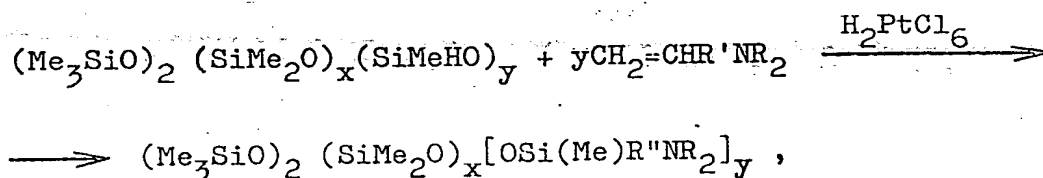
10 g des wie oben angegeben hergestellten  $\alpha, \omega$ -bis-(3-Chlorpropyl)-silikons werden dann in 10 ml Pyridin 36 Stunden bei 120°C unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert überschüssiges Pyridin unter vermindertem Druck ab, wobei ein braunes viskoses Öl zurückbleibt. Dieses wird dann in Toluol aufgelöst, mit Wasser gewaschen und die Toluolschicht wird getrocknet und zwecks Entfernung des Toluols eingedampft. Durch Kernmagnetische Resonanzanalyse wird ein Wert für die Protonenaktivität ermittelt, der 70 bis 80 % der theoretischen Aufnahme von Pyridin entspricht.

10 %ige wässrige Emulsionen des Silikonproduktes werden durch mechanische Emulgierung hergestellt, wobei ein Emulgiermittel auf Basis eines äthoxylierten linearen Alkohols (Dobanol 45E4, ein von der Fa. Shell International Chemicals Limited hergestelltes C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-linear-Alkoholtetraäthoxylat-Produkt) in einem Anteil von 20 Gew.-% des Siloxans eingesetzt wird.

c) Aminofunktionelle lineare Polysiloxane.

Aminofunktionelle lineare Polysiloxane können nach der allgemeinen Verfahrensweise hergestellt werden, die in der GB-PS 1,339,906 auf Seite 3, Zeilen 78-108, Seite 4, Zeilen 1-65 und Seite 3, Zeilen 3-14 angegeben wird. Bei dieser Verfahrensweise wird ein Hydrosiloxan mit einem Alkenylgruppen

enthaltenden tertiären Amin in Gegenwart eines Platinkatalysators nach folgender Gleichung umgesetzt:



worin

x 10 bis 100,

y 1 bis 20,

R eine Methyl-, Äthyl- oder Phenylgruppe,

R' eine direkte Bindung oder eine zweiwertige organische Gruppe, die keine aliphatischen ungesättigten Stellen aufweist und 1 bis 16 Kohlenstoffatome enthält, und

R'' eine zweiwertige organische Gruppe, die frei von aliphatischen ungesättigten Stellen ist und 2 bis 18 Kohlenstoffatome enthält,

bedeuten.

Das Produkt der obigen Reaktion kann dann durch weitere Umsetzung mit einem Alkylhalogenid quaternisiert oder kann durch Ansäuerung mit Chlorwasserstoffsäure in das Hydrochlorid umgewandelt werden.

Herstellung von Polydimethylsiloxan, das mit Dimethylaminopropylgruppen substituiert ist.

Bei einer typischen Zubereitung werden 50 g Dimethylmethylhydrogensiloxanocopolymer, das annähernd 76 Dimethylsiloxaneinheiten und 6 Hydromethylsiloxaneinheiten enthält, in 50 ml Toluol, das eine Spur Chlorplatinsäure enthält, gelöst. Die Mischung wird unter Stickstoff bei 80°C gerührt, wobei 5,18 g N,N-Dimethylallylamin in 10 ml Toluol zugetropft und die Reaktionstemperatur bei 80 bis 90°C gehalten wird; die Reaktionsmischung wird dann weitere 2 Stunden gerührt und schließlich gekühlt. Man setzt Natriumcarbonat zu, um restliche Säure zu neutralisieren, und filtriert die Mischung,



. dd.

worauf durch Rotationsverdampfung die Lösungsmittel entfernt werden und eine blaßgelbe Flüssigkeit niedriger Viskosität zurückbleibt. Durch Kernmagnetische Resonanzanalyse wird die Bildung von Polydimethylsiloxan festgestellt, das Dimethylaminopropylgruppen in einer Menge enthält, die mehr als 80 % der vollständigen Reaktion entspricht und wobei ein Substitutionsgrad von 0,06 vorliegt.

20 g des Reaktionsproduktes werden in 100 ml eines Gemisches Dichlormethan und Isopropanol im Verhältnis 1:1 gerührt und es werden bei Zimmertemperatur langsam 1,3 ml konzentrierte Salzsäure (11,21-molar) in 10 ml des gleichen Lösungsmittelgemisches zugesetzt. Nach Eindampfen des Lösungsmittels bleibt ein blaß gefärbter Feststoff zurück und durch Kernmagnetische Resonanzanalyse wird festgestellt, daß dieses Material ein Protonverhältnis aufweist, das nahe dem für das Hydrochloridderivat erwarteten Wert liegt, wobei keine feststellbaren Mengen an Ausgangsmaterial vorliegen. Das Siloxanpolymer wurde dann in eine 10 %ige wässrige Emulsion aufgenommen, wobei 20 % auf Basis des Siloxangewichtes, eines nichtionischen Emulgiermittels (Dobanol 45E4, ein linearer  $C_{14}-C_{15}$ -Alkohol, der 4 Mol Äthylenoxid enthält und von der Fa. Shell International Chemicals Limited erhältlich ist; Dobanol ist eine registrierte Marke) verwendet wurden.

Eine ähnliche experimentelle Methode wie oben wurde zur Herstellung von Polydimethylsiloxanen angewendet, die annähernd 40 Siloxaneinheiten und einen Substitutionsgrad von 0,04 bzw. 72 Siloxaneinheiten und einen Substitutionsgrad von 0,015 aufweisen.

Die Konzentration der wässrigen Dispersionen (dieser Ausdruck umfaßt auch Lösungen), die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung darstellen, ist nicht kritisch und wird durch praktische Erwägungen bestimmt. Demgemäß sollen die Dispersionen konzentriert genug sein, um unnötige Transportkosten zu vermeiden, dennoch sollen sie jedoch genügend wässrige Phase enthalten, um die Silikonkomponente in emulgierter

. 33 .

Form zu erhalten, und fließfähig genug sein, um eine bequeme Verteilung in einem für den Gebrauch bestimmten Bad zu ermöglichen. Üblicherweise ist ein Gehalt von etwa 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere etwa 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% der Komponenten (a) und (b) gemeinsam zweckmäßig. So können die Zusammensetzungen die Form einer wässrigen Dispersion oder Lösung von vergleichsweise niedriger Viskosität (d.h. 200 cSt oder darunter) oder einer Paste, einer Creme oder eines Gels haben. Das Verhältnis des Siloxananteils der Komponente (b) zum quaternären Weichmachermittel der Komponente (a) soll im Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:500, normalerweise 5:1 bis 1:100, vorzugsweise 2:1 bis 1:10 und in besonders bevorzugtem Maße von 1:1 bis 1:3, stehen.

#### Fakultative Komponenten.

Die wässrigen Dispersionen können andere Komponenten, wie nichtionische Emulgierhilfsmittel, enthalten, die in Anteilen in der Größenordnung von 1 Gew.-% der Zusammensetzung verwendet werden, um die Dispersion der üblicherweise wenig löslichen kationischen Weichmacher zu begünstigen. Ein weiterer Bereich nichtionischer Emulgiermittel kann für diesen Zweck angewendet werden, wie solche, die in der DT-OS 2 500 111 beschrieben sind. Es wurde gefunden, daß die Verwendung von Emulgiermitteln manchmal erwünscht ist, um die Dispergierung der Silikone in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zu unterstützen, insbesondere, wenn Silikone mit relativ hoher Viskosität angewendet werden.

In hohem Maße bevorzugte fakultative Bestandteile umfassen auch nichtionische Textilbehandlungsmittel, wie die Fettsäurepartialester einwertiger oder mehrwertiger Alkohole oder Anhydride davon, die 1 bis etwa 8 Kohlenstoffatome im Alkohol aufweisen. In diesen Verbindungen soll der Fettsäureester wenigstens eine, vorzugsweise wenigstens 2 Fettacylgruppen enthalten. Der Alkoholabschnitt des Esters kann Äthylenglykol, Glycerin, Diglycerin, Xylit, Saccharose, Erythrit,

Pentaerythrit, Sorbit oder Sorbitan sein; Sorbitanester werden besonders bevorzugt.

Der Fettsäureanteil des Esters enthält normalerweise eine Fettsäure mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen; typische Beispiele sind Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Behensäure.

Unter diesen Estern werden die Glycerylester von Stearinsäure, insbesondere Glycerylmonostearat und die Sorbitanfettsäureester, die veresterte Dehydratationsprodukte von Sorbit sind, am meisten bevorzugt.

Diese Sorbitanfettsäureester sind in der US-Patentanmeldung von Barford & Benjamin, Serial No. 595,632 vom 14. Juli 1975 beschrieben. Nichtionische Textilkonditioniermaterialien dieses Typs werden verbreitet in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-% der Zusammensetzung angewendet.

Andere bevorzugte Bestandteile umfassen Röstdextrine, wie British Gum und White dextrin, und substituierte Dextrine, wie Dextrinphosphate, kationische Dextrine und Dextrinpyrrolidoncarbonsäure, worin der Substitutionsgrad 0,01 bis 2,0, vorzugsweise 0,05 bis 1,5, beträgt. Ein bevorzugtes kationisches Dextrin ist ein weißes Dextrin, das mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid unter Einstellung eines Substitutionsgrades im Dextrinmolekül von etwa 0,1 bis 1,0 umgesetzt worden ist. Die Dextrine werden in Anteilen von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% der Zusammensetzungen, vorzugsweise in Anteilen von 1 Gew.-% bis 3 Gew.-% angewendet.

Nichtwässrige, wassermischbare Lösungsmittel können vorliegen; ferner andere viskositätsregelnde Mittel, wie geringe Mengen von Elektrolyten. Andere fakultative Komponenten umfassen entsprechende optische Aufheller, Fungizide und Germizide, Farbstoffe und Trübungsmittel, sowie Parfums.

Bevorzugte Zusammensetzungen im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, 2 bis 4 % eines Ditalgdimethylammoniumsalzes,

1 bis 2 % eines linear-Polydimethylsiloxans, das durch Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines kationischen Emulgiermittels hergestellt worden ist, und 1 bis 2 % eines kationischen Röstdextrins, wie eines weißen Dextrins, das mit Glycidyltrinemethylammoniumchlorid unter Einstellung eines Substitutionsgrades von 0,8 bis 0,9 modifiziert worden ist. Andere beispielsweise Zusammensetzungen enthalten 3 bis 6 % eines N-Stearyl-N-methyl-N'-dimethyl-1,3-propandiaminsalzes oder seines voll quaternisierten Derivats, 1 bis 2 % eines Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 bis 3000 cSt, das mit einem nichtionisch-anionischen Emulgiermittelsystem polymerisiert ist, und 2 bis 5 % Glycerylmonostearat. Gegebenenfalls vorliegende zusätzliche Komponenten umfassen 1 bis 3 % eines nicht modifizierten weißen Dextrins und 2 bis 4 % eines quaternären Ammonium-Weichmachungsmittels, wie DTDMAC.

Bei der Anwendung werden Zusammensetzungen gemäß der Erfindung normalerweise einem wässrigen Bad einverleibt, das die Bestandteile der Zusammensetzungen in den oben definierten Verhältnissen bei einer solchen Konzentration enthält, daß etwa 20 bis 1000 Gew.-Teile/Million der Komponenten (a) und (b) zusammengekommen vorliegen, wovon wenigstens 10 Teile/Million Komponente (b) sind. Vorzugsweise enthält das Bad etwa 50 bis 200 Teile/Million der Komponenten (a) und (b) zusammengekommen, wovon wenigstens 15 und bis zu 150 Teile/Million Komponente (b) sind.

Die Erfindung umfaßt auch ein Verfahren zur Behandlung von Textilien und so behandelte Textilien, wobei das Verfahren das Durchtränken dieser in einem solchen Bad vorsieht.

Die Textilien können in einem solchen Bad durchtränkt werden und dann bei einer beliebigen Gelegenheit getrocknet werden, doch ist in Betracht gezogen, daß normalerweise die Behandlung die Endspülung nach einem Waschprozeß sein wird.

Nachstehend werden verschiedene, nicht einschränkende Zusammensetzungen beschrieben, um die Erfindung zu veran-

schaulichen, und es erfolgte eine Auswertung unter Anwendung der folgenden Testverfahren:

Anwendung des Produktes.

Reine Teststücke aus Baumwolle oder anderen Textilien werden in einer Haushaltswaschmaschine behandelt. Es wurde entweder eine gesamte Standardbeschickung aus Teststücken zusammengestellt, oder es wurden zusätzliche reine Textilien bei der Zusammenstellung der Beschickung verwendet. Das Programm der Maschine wurde so gewählt, daß die Beschickung weniger Bewegung (als für ein Wollwaschprogramm) während etwa 20 Minuten in einer Lösung des Testprodukts in Wasser unterworfen wurde, worauf Schleudertrocknen erfolgte.

Knitterungstest.

Die behandelten Teststücke wurden mit einem Standard-satz aus 8 simulierten Kunststoffteststücken mit verschiedenen Knitterungsgraden (American Association of Textile Chemists and Colourists - dreidimensionale, dauerhafte Preßkopien zur Verwendung beim ATCC Test 124) verglichen. Die Bewertung mit der Zahl 8 bedeutet ausgezeichnet, während die Bewertung mit der Zahl 1 die schlechteste Beurteilung beinhaltet. Eine Einstufung mit 5 bis 7 stellt etwa jenen knitterungsfreien Zustand dar, bei welchem erwartet werden kann, daß eine Hausfrau das Bügeln für überflüssig hält.

Test hinsichtlich Leichtigkeit des Bügelns.

Dabei erfolgte die Beurteilung durch einen Stab von Fachleuten, wobei eine Scheffe-Analyse zur Ermittlung der Beurteilung (Stabbewertungseinheiten - psu) und ein "Maßstab", d.h. die geringste Differenz<sup>die</sup> bei 95 %iger Wahrscheinlichkeit signifikant ist, zur Anwendung gelangte.

Test hinsichtlich des Endergebnisses.

Eine Bevorzugung im Zusammenhang mit einer Besichtigung, eingestuft wie oben in psu.

./.

. 37 .

Test hinsichtlich Weichheit.

Eine Bevorzugung im Zusammenhang mit einem Befühlen, eingestuft wie oben in psu.

Trocknung der Textilien.

Die "schleudergetrockneten" Teststücke wurden getrocknet, indem sie im Laboratorium aufgehängt wurden (statische Trocknung), oder sie wurden in einem Umwälztrockner getrocknet.

B e i s p i e l 1: Es wurden wässrige Dispersionen verglichen, welche enthielten:

- (A) Ditalgdimethylammoniumchlorid (DTDMAC) - 6 Gew.-%, entsprechend der Menge, die in im Handel erhältlichen Textilweichmacherprodukten für den Zusatz beim Spülen ermittelt wurde.
- (B) DTDMAC 4 %; Silikon 2 % (T4-2402 - Handelsbezeichnung Fa. Dow Corning) gemäß der vorliegenden Erfindung. Die Konzentration im Spülbad ergab 120 Teile/Million der aktiven Komponente(n). Das Silikon T4-2402 war ein lineares Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 12.000 cSt bei 25°C und wurde in Form einer wässrigen Emulsion zugeführt, die durch ein Gemisch aus nicht-ionischen und anionischen Emulgatoren stabilisiert war.

T e s t 1 - statisches Trocknen.

Knitterung:	Kein ersichtlicher Vorteil für die Behandlung B gegenüber A.
Leichtigkeit des Bügelns:	B signifikant bevorzugt gegenüber A auf Grund von 1,2 psu.
Endergebnis:	B bevorzugt gegenüber A auf Grund von 0,23 psu (nicht signifikant bei 95 %iger Vertrauensgrenze).
Weichheit:	B bevorzugt gegenüber A auf Grund von 0,5 psu (nicht signifikant bei 95 %iger Vertrauensgrenze).

- 26 -

609885/1048

## T e s t 2 - Umwälztrocknen.

Spülbehandlung:	Knitterungsbeurteilungen:				Weichheit:
	Teehandtücher:		Kissenbezüge:		Maßstab =
	Programm 1	Programm 2	Programm 1	Programm 2	
					0,62
Wasser	2,5	2,0	2,2	2,0	-1,85
A	3,1	3,0	2,6	3,0	+0,83
B	3,7	3,6	3,0	3,7	+0,25

Diese Ergebnisse zeigen eine deutliche Verbesserung hinsichtlich der Knitterung bei einer gewissen Einbuße an Weichheit, obgleich diese gering ist im Vergleich mit dem gesamten Erweichungseffekt, worunter der Vorteil gegenüber "Wasser" zu verstehen ist.

T e s t 3 - Statisches Trocknen unter Verwendung anderer Arten von Silikonen der Fa. Dow Corning an Stelle von "T4-2402".

	Zusammen- setzung A:	Zusammensetzung B mit Sili- konen vom Typ:		
		RD-Emul- sion	FF414	FS1265
Knitterung	1,9	1,3	1,7	1,8
Leichtigkeit des Bügelns	-0,1	-0,4	-0,1	+0,6
Weichheit (Frottee- handtücher)	0	0	-0,5	+0,4
Endergebnis	+0,1	-0,3	0	+0,1

RD-Emulsion enthielt ein vernetztes Silikon, das nicht im Rahmen der Erfindung liegt.

FF414 stellt ein wasserlösliches Silikon dar (Copolymer außerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung).

FS1265 stellt ein fluoriertes Silikon-Antischaummittel dar. von dem zu erwarten ist, daß es in gewissem Maße Öl und Wasser abweist.

Von diesen drei Silikonen waren die RD-Emulsion und FF414 von geringem Wert, FS1265 war das beste und im allgemeinen bei diesen Tests etwa äquivalent dem Silikon TF2402 der Tests 1 und 2.

#### T e s t 4 -

Bei einem weiteren Test betreffend die Leichtigkeit des Bügelns wurde DTDMAC allein signifikant (1 psu - Maßstab = 0,92), gegenüber DTDMAC/RD-Emulsion bevorzugt beurteilt, gegenüber DTDMAC/FF414 für gleich erachtet, und DTDMAC/FS1265 wurde mit 1,2 psu bevorzugt beurteilt gegenüber DTDMAC allein.

T e s t 5 - Polyester/Baumwolle-Kissenbezüge, umwälzgetrocknet.

<u>Spülbehandlungs-</u> <u>zusammensetzung:</u>	<u>Knitterung:</u>		
	<u>Wasch-</u> <u>programm 1</u>	<u>Wasch-</u> <u>programm 2</u>	<u>Wasch-</u> <u>programm 3</u>
A 6 % DTDMAC	3,8	3,9	3,9
B 4 % DTDMAC + 2 % Silikon T4-2402	4,4	4,1	4,5

#### T e s t 6 - Schmutzabgabe.

Baumwoll- und Polyester/Baumwoll(P-C)-Teststücke wurden einer Spülbehandlung in:

- (a) Wasser,
- (b) einer Dispersion von 2,8 g DTDMAC in 38,7 l (8 1/2 Gallonen) Wasser,
- (c) einer Dispersion von 1,8 g DTDMAC + 0,9 g Silikon FS1265 in 38,7 l Wasser

unterworfen, worauf ein Trocknen und eine zweite, gleichartige Behandlung erfolgten. Sätze der Textilien wurden dann mit verschmutztem Motoröl (DMO) oder mit gefärbtem Olivenöl (DOO) durch Auftropfen dieser Öle aus einer Pipette (3 Tropfen je Fleck) verschmutzt. Es wurde festgestellt, daß die Flecken sich auf den Teststücken, die mit der Zusammensetzung (c) behandelt wurden, stärker ausbreiteten als auf den mit (b) be-



handelten Teststücken, jedoch nicht so sehr wie auf den "Blind"-stücken aus der Behandlung (a).

Die Stücke wurden dann mit Baumwoll-Teehandtüchern zusammengeklammert und in einer automatischen Hausaltswaschmaschine unter Verwendung von 120 g eines im Handel erhältlichen Grobwaschmittels ["BOLD": (Markenbezeichnung); Handelsprodukt der Fa. Procter & Gamble Limited] in 20,5 l Waschflüssigkeit gewaschen. Sie wurden dann hinsichtlich Reinheit durch einen Stab von Fachleuten beurteilt, wobei eine Scheffe-Analyse angewendet wurde. Bei den nachstehend angegebenen Ergebnissen wurden die Textilien, die mit Zusammensetzung (c) vorbehandelt worden waren, mit solchen verglichen, die mit Wasser (a) und DTDMAC (b) behandelt worden waren. Positive Zahlenwerte geben einen Vorteil für die Vorbehandlung mit Zusammensetzung (c).

Ergebnisse der Beur- teiler	Wäsche bei 60°C:		Maßstab:
	Unterschied (in psu) gegen Wasser (a)	gegenüber DTDMAC (b)	
Wäsche/ Schmutz:			
Baumwolle/DMO	3,18	1,05	0,49
Baumwolle/DOO	3,51	0,28	0,46
P-C/DMO	0,91	2,49	0,80
P-C/DOO	1,71	-1,22	0,80
Wäsche bei 40°C:			
Baumwolle/DMO	3,19	1,43	0,80
Baumwolle/DOO	2,30	0,22	0,40
P-C/DMO	0,96	1,89	0,37
P-C/DOO	1,91	-0,29	0,80

Vergleich der Typen von Silikonen.

Die Wirkung eines üblichen, durch nichtionische Emulsionspolymerisation erhaltenen Silikons A\* wurde mit jener von 2 kationischen Silikonpolymeren B\*\* und C\*\*\* verglichen, wobei jedes auf Baumwollstücke in einem Spülbad bei einer

Konzentration von 0,2 % zur Anwendung gelangte. Die Baumwollstücke wurden getrocknet und dann hinsichtlich Leichtigkeit des Bügelns, Endergebnis beim Bügeln und Weichheit beurteilt. Die Ergebnisse sind nachstehend in Stabbeurteilungseinheiten in Relation zu den Zahlen für Silikon A angegeben.

- \* A war ein Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 60.000 cSt, hergestellt durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung eines Gemisches aus nichtionischen und anionischen Emulgatoren.
- \*\* B war ein aminofunktionelles Silikon mit einem Molekulargewicht von  $\approx 6500$ , das  $\approx 75$  Dimethylsiloxaneinheiten und  $\approx 6$  Siloxaneinheiten, worin die Methylgruppe durch eine  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{Me}_2\text{HCl}^-$ -Gruppierung substituiert war, enthielt.
- \*\*\* C war ein  $\alpha, \omega$ -Dipyridiniumsilikon mit einem Molekulargewicht von  $\approx 3000$ .

	<u>B gegen- über A:</u>	<u>C gegen- über A:</u>	<u>Maßstab:</u>
Leichtigkeit des Bügelns	+0,8	+1,75	1,1
Endergebnis des Bügelns	+1,5	+1,03	0,79
Weichheit	+0,7	+0,35	0,78

Dieser Test erfolgte in Abwesenheit eines kationischen Weichmachers und demonstriert die Vorteile der verstärkten Abscheidung der beiden kationischen Polymeren.

Vergleich von kationischen Weichmachern + Silikonemulsionstypen.

Eine Anzahl wässriger Weichmacherzusammensetzungen wurde wie folgt angesetzt (Prozentsätze bedeuten Gew.-%):

- I 6 % DTDMAC + 3 % Silikon A;
- II 6 % DTDMAC + 3 % Silikon B;

. 22 .

III 6 % DTDMAC + 3 % eines Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 40.000 cSt, hergestellt durch Emulsionspolymerisation mit einem kationischen Emulgiermittel (DTMAC), das in einer Menge von 10 % des Silikons vorliegt.

Jede Zusammensetzung wurde in einer Konzentration von 0,2 % in einer Spülstufe angewendet, um Frottéebaumwolltücher zu behandeln, die dann getrocknet und hinsichtlich Weichheit beurteilt wurden. Die Ergebnisse in Stabbewertungseinheiten (psu) sind nachstehend als Vorteile der Zusammensetzungen II und III in bezug auf die Zusammensetzung I angegeben.

<u>II</u>	<u>III</u>
+0,4	+0,8
+0,1	+0,8

Der Maßstab für diese Tests bei der 95 %igen Vertrauensgrenze war 0,8 psu, so daß sich ergibt, daß Zusammensetzung III einen signifikanten Weichheitsvorteil gegenüber Zusammensetzung I hat.

Vergleich von Silikonemulsionen mit verschiedenen Viskositäten.

Die Auswirkung der Silikonviskosität auf den Knittergrad, die Leichtigkeit des Bügelns und den Bügel-Endzustand von Baumwoll-Teehandtüchern, die mit erfindungsgemäßen Zusammensetzungen behandelt worden sind, wurde für eine Reihe von Polydimethylsiloxanen geprüft, die durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung eines kationischen Emulgators hergestellt worden sind.

Es wurden 7 wässrige Zusammensetzungen angesetzt, von denen jede 6 % DTDMAC und 3 % einer Silikonemulsion, die in Gegenwart von 1 % DTDMAC auf Silikonbasis polymerisiert wurde, enthielt. Die Siloxanpolymeren variierten hinsichtlich der Viskosität von 1000 bis 170.000 cSt. Die Zusammensetzungen wurden in einer Konzentration von 0,2 % auf die

Textilien aufgebracht, wobei eine Endspülbehandlung in einem üblichen Waschprogramm simuliert wurde und die behandelten Textilien wurden dann an der Luft getrocknet und von einem Stab von Fachleuten beurteilt. Bei einer solchen Beurteilung ist eine Differenz zwischen Textilien mit annähernd 0,5 Stabbeurteilungseinheiten (psu) hinsichtlich der Knitterung durch die Hausfrau normalerweise feststellbar, während hinsichtlich der Leichtigkeit des Bügelns und des Bügel-Endergebnisses eine Differenz in der Stabbeurteilungseinheit zwischen 0,75 und 1,0 zwischen den Textilien im allgemeinen erforderlich ist, damit eine feststellbare Differenz vorliegt.

Die Ergebnisse sind nachstehend angegeben, wobei die Indexierung unter Bezugnahme auf jene Beurteilung erfolgte, die mit einem kationisch-emulgierten Silikon mit einer Viskosität von 170.000 cSt erhalten worden ist.

<u>cSt:</u>	<u>Knitterungs-</u> <u>grad:</u>	<u>Leichtigkeit</u> <u>des Bügelns:</u>	<u>Endergebnis</u> <u>des Bügelns:</u>
170.000	0	0	0
100.000	+0,2	0	+0,5
40.000	+0,3	+0,1	-0,2
20.000	+0,4	+0,8	+1,2
8.000	+0,6	+0,7	+1,7
3.700	+0,6	+1,1	+2,1
1.000	+0,5	+0,8	+1,3

Es kann ersehen werden, daß für diese Parameter eine Verbesserung in Abhängigkeit der Verminderung der Viskosität von 170.000 cSt bis zu einem Wert im Bereich von 3000 bis 20.000 cSt auftritt, wobei das Optimum im Bereich von 3000 bis 8000 cSt liegt.

B e i s p i e l 3: Eine Anzahl von Zusammensetzungen gemäß der Erfindung wurde angesetzt und hinsichtlich Leichtigkeit des Bügelns, Knittergrad, Bügelendergebnis und Weichheit geprüft, wobei als Standard ein im Handel erhältliches Textilweichmacherprodukt, das 5,8 % Ditalgdimethylammoniumchlorid

enthält, verwendet wurde. Positive Zahlen bezeichnen einen Vorteil für das Testprodukt und umgekehrt. Ein Sternchen bringt einen signifikanten Unterschied bei der 95 %igen Vertrauensgrenze zum Ausdruck.

Ansatz:

Beurteilung:

	1	2	3	4	5
N-Talg-N-methyl-N'-dimethyl-1,3-propan-diaminhydroacetat	4	4	4		
N-Talg-N-methyl-N'-dimethyl-1,3-propan-diaminhydrochlorid				4	4
Glycerylmonostearat	2	2	2	2,5	4,5
Releasil 8 (ein nicht-ionisches emulgiertes Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 100 cSt), erhältlich von der Fa. Dow Corning	2	2	2	2	1,5 <sup>3</sup>
Nichtmodifiziertes weißes Dextrin			3,0 <sup>1</sup>		
Kationisches Pyrodextrin		2,9 <sup>2</sup>			
Leichtigkeit des Bügelns	+0,78*	+0,82*	+1,2*	+1,2*	+0,92*
Knitterungsgrad	+0,32*	+0,04*	-0,3*	+0,28	+0,02
Endergebnis des Bügelns		-0,10	-0,26*	+0,3*	+0,22*
Weichheit	+0,3			+0,56*	+1,24*

1 = Weißes Dextrin, erhältlich von der Fa. Remy, Belgien.

2 = Reaktionsprodukt von Glycidyltrimethylammoniumchlorid mit weißem Dextrin, Substitutionsgrad 0,85.

3 = Q2-1070 - Ein nichtionisch-emulgiertes Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 350 cSt, erhältlich von der Fa. Dow Corning.

- 35 -

2631419

Es zeigt sich, daß die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung eine Verbesserung hinsichtlich der Leichtigkeit des Bügelns und, mit einer Ausnahme, eine Verbesserung des Knittergrades von Textilien vor dem Bügeln sowie verbesserte Endergebnisse beim Bügeln liefern. Die Weichheit der behandelten Textilien war in jenen Fällen, wo diese Variable gemessen wurde, gleichfalls erhöht.

#### Beispiel 4

Ein Textilbehandlungsmittel (A) wurde aus

3 Gewichtsteilen DTDMAC

15 Gewichtsteilen einer 10 %igen wäßrigen Emulsion von Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 5.000 cSt, das durch Emulsionspolymerisation in Gegenwart von 1 % DTDMAC-Emulsionsmittel, bezogen auf das Siloxangewicht, hergestellt wurde,

1,5 Gewichtsteile eines kationischen Pyrodextrins aus Britisch-Gum, das durch Reaktion mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid bis zu einem Substitutionsgrad von 0,07 modifiziert wurde,

0,5 Gewichtsteile eines nicht-ionischen Emulsionsmittels ( 1 : 1 Gemisch von sekundären Alkohol-Äthoxylaten; Tergitol 1563 und 1569; hergestellt von Union Carbide)

0,35 Gewichtsteile Farbstoff, Parfum und fakultative Bestandteile

79,65 Gewichtsteile Wasser

zusammengestellt.

Dieses Mittel wurde mit einem im Handel erhältlichen wäßrigen Textilweichmacher (B), das 6 % DTDMAC enthält, hinsichtlich der Leichtigkeit des Bügelns, des Endergebnis des Bügelns, der Wirkung gegen Knittern, d.h. dem Erscheinen vor dem Bügeln, der Weichheit und des körperlichen Fühlens auf Kissenbezügen aus Baumwolle und Polyester/Baumwolle, Teehandtüchern aus Leinen/Baumwolle und Frottee-Handtücher aus Baumwolle verglichen.

Jedes Produkt wurde beim Endspülen in einem automatischen Waschgang (60°C; Wasserhärte 21°) eingesetzt. Anschließend folgte ein Trockenschleudern und statisches Trocknen im Haus. Die nachstehend angegebenen Ergebnisse sind in psu angegeben, wobei das schlechtere Ergebnis in jedem Fall mit 0 ausgedrückt ist.

Kissenbezüge aus

	Baumwolle			Polyester/ Baumwolle			Teehandtücher		
	B	A	Maßstab	B	A	Maßstab	B	A	Maßstab
Leichtigkeit des Bügelns	0,00	1,80	0,26	0,00	1,60	0,73	0,00	0,20	0,94
	0,00	1,10	0,69	0,00	1,30	0,61	0,00	0,40	0,66
Bügelend- ergebnis	0,00	0,72	0,90	0,00	0,00	0,69	0,24	0,00	0,94
	0,04	0,00	0,75	0,26	0,00	0,50	0,42	0,00	1,03
Wirkung gegen Knit- tern	1,85	1,90		3,30	3,85		2,70	2,75	
	1,25	1,35		3,50	3,35		1,35	1,40	

Frottee-Handtücher

	B	A	Maßstab
Weichheit	0,14	0,00	0,30
	0,00	0,26	0,49

Das körperliche Gefühl wurde hinsichtlich des Vorziehens eines Stabs von 20 Fachleuten ausgedrückt.

		Kein Vorziehen			Kein Vorziehen		
		B	A		B	A	
Kissen- bezüge aus:	Baumwolle	6	11	3	6	12	2
	Polyester/ Baumwolle	7	8	4	9	9	2
Teehandtücher:		6	12	2	1	16	3
Frottee- Handtücher:		7	10	3	5	12	3

Es ist zu sehen, daß die erfindungsgemäße Zusammensetzung A eine signifikante bessere Leichtigkeit des Bügelns und Vorteile des körperlichen Gefühls sowie einen Gesamtvorteil im Aussehen vor dem Bügeln (Wirkung gegen Knittern) und ein äquivalentes Endergebnis des Bügelns schafft.

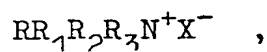


## P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Zusammensetzung für die Textilbehandlung in Form einer wässrigen Dispersion, die

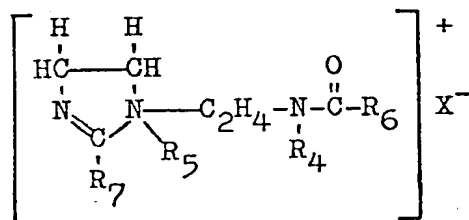
(a) eine textilsubstantive kationische Verbindung aus der Gruppe der

1) quaternären Ammoniumtextilweichmacher der allgemeinen Formel



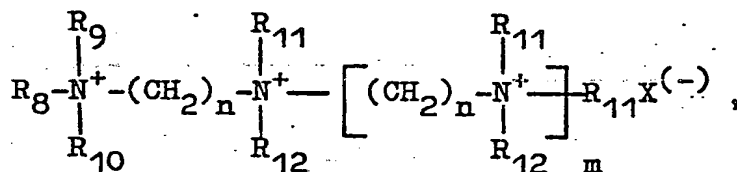
worin

- (i) R und  $R_1$  jeweils eine geradkettige oder verzweigt-kettige  $C_{12}$ - $C_{20}$ -Alkylgruppe;  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander einen  $C_1$ - $C_3$ -Alkyl- oder Benzylrest und X ein Anion bedeuten;
  - (ii) R eine geradkettige oder verzweigt-kettige  $C_{18}$ - $C_{24}$ -Alkylgruppe darstellt und  $R_1$  die oben für  $R_2$  und  $R_3$  unter (i) angegebene Bedeutung hat;
  - (iii)  $R_2$  und  $R_3$  zusammen mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bedeuten und R und  $R_1$  die oben unter (i) angegebene Bedeutung haben; und
  - (iv)  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  zusammen mit dem Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bedeuten und R für eine geradkettige oder verzweigt-kettige  $C_{18}$ - $C_{24}$ -Alkylgruppe steht;
- 2) Textilweichmacher-Imidazoliniumverbindungen der allgemeinen Formel



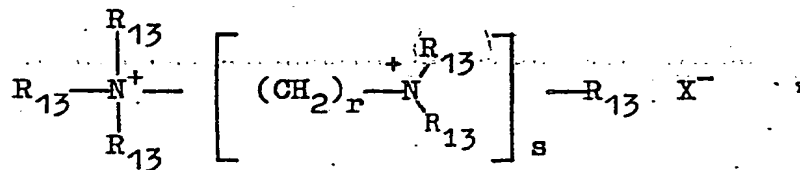
worin  $R_4$  Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigt-kettige  $C_8-C_{25}$ -Alkylgruppe,  $R_5$  eine  $C_1-C_4$ -Alkylgruppe,  $R_6$  Wasserstoff oder eine  $C_1-C_4$ -Alkylgruppe,  $R_7$  eine geradkettige oder verzweigt-kettige  $C_8-C_{25}$ -Alkylgruppe und  $X^-$  ein Anion bedeuten;

3) Textilweichmacher-subst. Polyaminsalze der allgemeinen Formel



worin  $R_8$  eine geradkettige oder verzweigt-kettige  $C_{10}-C_{22}$ -Alkylgruppe oder Alkenylgruppe ist,  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  und  $R_{12}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_3$ -Alkyl,  $(C_2H_4O)_pH$  oder  $(C_3H_6O)_qH$  sind, worin  $p + q \leq 25$  bedeutet,  $R_9$  die für  $R_8$  oder die für  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  und  $R_{12}$  angegebene Bedeutung hat,  $m$  0 bis 8 symbolisiert,  $n$  für 2 bis 6 steht und  $(X^-)$  eines oder mehrere Anionen darstellt, die eine Gesamtladung aufweisen, welche die des Stickstoffatoms ausgleicht;

4) Polyalkyleniminsalze der Formel



worin  $R_{13}$  Wasserstoff oder eine  $(C_1-C_4)$ -Alkylgruppe,  $r$  eine ganze Zahl von 2 bis 6 und  $s$  nicht weniger als 3 bedeuten, während  $X$  die unter 3) angegebene Bedeutung hat,

oder Mischungen beliebiger der vorstehend angegebenen Bestandteile; und

(b) eine Emulsion eines überwiegend linearen di-(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Alkyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl-aryl-Siloxans, worin die Alkylgruppen teilweise oder vollständig fluoriert sein können und welches durch kationische Stickstoffgruppen substituiert sein kann, wobei das Siloxan eine Viskosität von wenigstens 100 cSt bei 25°C hat, enthält,

wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente (b) zu Komponente (a) im Bereich von 20:1 bis 1:500 liegt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Komponente (b) zu Komponente (a) im Bereich von 5:1 bis 1:100 liegt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Komponente (b) zu Komponente (a) im Bereich von 2:1 bis 1:10 liegt.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Komponente (b) zu Komponente (a) im Bereich von 1:1 bis 1:3 liegt.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) ein Di-C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-alkyldimethylammoniumsalz ist, worin das Anion Chlorid oder Methosulfat ist.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) ein C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl-1-(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-alkylamidoäthyl)-2-(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl)-imidazoliniumsalz ist, worin das Anion Chlorid oder Methosulfat ist.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) ein substituiertes Diaminsalz ist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaminsalz ein N-C<sub>16-18</sub>-Alkyl-N,N,N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-pentamethyl-1,3-propandiaminsalz oder ein N-C<sub>16-18</sub>-Alkyl-N,N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-triäthanol-1,3-propandiaminsalz ist, worin das Anion Chlorid oder Acetat ist.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) ein linear-Polydi-(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkyl)-siloxan enthält, das durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung eines kationischen Emulgators hergestellt worden ist.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Emulgator ein kationisches oberflächenaktives Mittel mit Textilweichmacherwirkung ist.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Emulgator ein quaternäres Ammonium-oberflächenaktives Mittel mit Textilweichmacherwirkung ist.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das quaternäre Ammonium-oberflächenaktive Mittel mit Textilweichmacherwirkung ein Di-C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-alkyldimethylammoniumsalz ist.

13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Emulgator in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% des Siloxans vorliegt.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Emulgator in einer Menge von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% des Siloxans vorliegt.

15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) ein  $\alpha,\omega$ -di-quaternisiertes linear-Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkyl)-siloxanpolymer ist.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die quaternisierende Gruppe ein aromatisches Molekül enthält.

-48.

2631419

17. Zusammensetzung nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die quaternisierende Gruppe Pyridin ist.

18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) ein linear-Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkyl)-siloxanpolymer enthält, in welchem 0,001 % bis 0,1 % der Siloxaneinheiten eine Aminosubstituenten gruppe enthalten.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Substitutionsgrad im Bereich von 0,01 % bis 0,075 % liegt.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminogruppe ein tertiäres Amin oder das Hydrochlorid desselben ist.

21. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem ein nichtionisches Textilweichmachungsmittel enthält.

22. Zusammensetzung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionische Textilweichmachungsmittel ein C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>-Fettacyl ester eines ein- oder mehrwertigen C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkohols ist.

23. Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionische Textilweichmachungsmittel ein Ester von Äthylenglykol, Glycerin, Diglycerin, Xylit, Saccharose, Pentaerythrit, Sorbit oder Sorbitan ist.

24. Zusammensetzung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionische Textilweichmachungsmittel ein Glyceryl-, Sorbitan- oder Äthylenglykolester von Stearinsäure ist.

25. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß der nichtionische Textilweichmacher in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% der Zusammensetzung vorliegt.

26. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem Röstextrin aus der weißen und gelben Dextrine sowie British Gums umfassenden Gruppe enthält.

609839/1048

27. Zusammensetzung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das Dextrin ein modifiziertes Dextrin ist.

28. Zusammensetzung nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß das Dextrin ein kationisches Dextrin ist, das einen Substitutionsgrad von 0,01 bis 2,0 % aufweist.

29. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 26 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß das Dextrin in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-% der Zusammensetzung vorliegt.

30. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% der Komponenten (a) und (b) enthält.

31. Zusammensetzung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß sie 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% der Komponenten (a) und (b) enthält.

32. Zusammensetzung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, a) 2 bis 4 % an Ditalgdimethylammoniumsalz und b) 1 - 2 % eines linearen Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 1000 bis 5000 cSt, hergestellt durch Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines kationischen Emulgiermittels, enthält.

33. Zusammensetzung nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem 1 bis 2 % eines weißen Dextrins enthält, das mit Glycidyltrimethylammoniumchlorid unter Einstellung eines Substitutionsgrades im Dextrinmolekül von 0,1 bis 1,0 modifiziert worden ist.

34. Zusammensetzung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung,

- a) 3 bis 6 % eines N-Stearyl-N-methyl-N'-dimethyl-1,3-propandiaminsäuresalzes oder das quaternisierte Derivat davon;
- b) 1 bis 2 % eines Polydimethylsiloxans einer Viskosität von 100 bis 3000 cSt; und

c) 2 bis 5 % Glycerylmonostearat enthält.

35. Zusammensetzung nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem 2 bis 4 Gew.-% eines Di-C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-alkyldimethylammoniumsalzes enthält.

36. Zusammensetzung nach Anspruch 34 oder 35, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 3 % eines unmodifizierten, weißen Dextrins enthält.

37. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form einer fließfähigen, wässrigen Dispersion vorliegt.

38. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form eines Gels, einer Paste oder einer Creme vorliegt.

39. Verfahren zur Behandlung von Textilien, dadurch gekennzeichnet, daß man diese mit einem wässrigen Bad tränkt, das eine Zusammensetzung nach Anspruch 1 enthält, wobei das Bad 20 bis 1000 Gew.-Teile/Million der Komponenten (a) und (b) zusammengenommen enthält, wovon wenigstens 10 Teile/Million Komponente (b) sind.

Für: Procter & Gamble European  
Technical Center  
Strombeek-Bever / Belgien

(Dr. H. J. Wolff)

Rechtsanwalt

7501-20